Über

Eisenverbindungen

als

Bromüberträger.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen

naturwissenschaftlichen Facultät

der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Adolf Scheufelen

aus Oberlenningen u./Teck.

Tübingen, 1885.

Druck von Heinrich Laupp.

Über

Eisenverbindungen

als

Bromüberträger.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen

naturwissenschaftlichen Facultät

der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Adolf Scheufelen

aus Oberlenningen u./Teck.

Tübingen, 1885.

Druck von Heinrich Laupp.

Seinem lieben Vater

in inniger Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für den mir gewährten Rath und Beistand meinen bleibenden Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Herrn Privatdocenten Dr. Lellmann bin ich für das freundliche Interesse, welches er dieser Untersuchung schenkte, gleichfalls verpflichtet.

Seitdem Hugo Müller[1]) im Jahre 1862 die werthvolle Entdeckung machte, dass die Chlorsubstitutionen bei Gegenwart von Jod viel rascher und regelmässiger erfolgen als durch Chlor allein, sind den Methoden der synthetischen, organischen Chemie eine Reihe von Körpern zugeführt worden, welche dieselbe Funktion in erhöhtem Grade zu erfüllen vermögen, und die man kurzweg mit dem Namen Chlorüberträger zu bezeichnen pflegt.

Eine kurze Charakteristik derselben wird in einfacher Weise auf den Grundgedanken der von mir unternommenen Untersuchung führen.

Bei der Anwendung von Jod als Chlorüberträger macht sich der Uebelstand[2]) geltend, dass kleine Mengen jodhaltiger Nebenprodukte entstehen, die nur schwer zu beseitigen sind. Aus diesem Grunde sind Antimonchlorid und Antimonchlorür vorzuziehen, welche im allgemeinen auch eine weitergehende Chlorirung[3]) als Jod herbeizuführen vermögen. So ist eine erschöpfende Chlorirung des Benzols unter gewöhnlichem Drucke mit Jod nicht ausführbar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid[4]).

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer machten Aronheim[5]) und später Page[6]) Versuche mit Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger. Dasselbe wirkt lebhaft ein, veranlasst eine sehr gleichförmige,

1) Jahresberichte 1862, 415.
2) Beilstein und Geitner. Annalen d. Chem. 139, 334.
3) H. Müller, Jahresberichte 1862, 416.
4) Ruoff, Berichte d. d. chem. Ges. IX, 1486.
5) Berichte d. d. chem. Ges. VIII, 1400.
6) Tübinger Inaugural-Dissertation 1883 und Annalen d. Chem. 225, 199.

stufenweise Chlorirung und kann leicht aus dem Reaktionsprodukte entfernt werden. An Stelle von Molybdänpentachlorid wandte Page das luftbeständigere Trichlorid an. Dieses wirkt an und für sich nicht chlorirend, wohl aber das durch Aufnahme von Chlor aus ihm gebildete Molybdänpentachlorid. Beide können aber nur zum Chloriren von Körpern der aromatischen Reihe benützt werden.

Page[1]) dehnte diese Versuche noch weiter aus, indem er ausser dem Chloride des Molybdäns auch diejenigen zahlreicher anderer Elemente auf ihre Fähigkeit, als Chlorüberträger zu wirken, prüfte. Als solche erwiesen sich bei einer Reihe von Chlorirungen ausser den schon erwähnten Chloriden nur Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6, TlCl und $TlCl_3$. Unter diesen übt das Eisenchlorid, wie Page durch vergleichende Untersuchungen feststellte, den kräftigsten Einfluss auf den Gang der Substitution aus. Während 30 gr Nitrobenzol, welchen 10,43 gr Aluminiumchlorid zugesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur nur 14,18% Chlor aufnehmen, bewirken unter denselben Bedingungen schon 2,08 gr Eisenchlorid die Aufnahme von 39,67% Chlor in 30 gr Nitrobenzol. Ausserdem hat Eisenchlorid seinen Concurrenten gegenüber den Vorzug, dass es ein leicht zu gewinnendes und käufliches Präparat ist.

Als Bromüberträger hat man bis vor kurzem nur Jod angewandt; erst in neuerer Zeit hat Gustavson[2]) mit Aluminiumbromid die Bromirung von Benzol und seiner Homologen durchgeführt. Ferner haben Hell und Gantter[3]) Fettsäuren mittelst amorphen Phosphors bromirt.

Nach den überraschenden Resultaten von Page war nun aber zu erwarten, dass auch von allen Metallbromiden das Eisenbromid der wirksamste Bromüberträger sein würde.

In der vorliegenden Arbeit, welche gleichfalls auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer unternommen wurde, habe ich die Wirksamkeit des Eisenbromids in dieser Richtung geprüpft. Erst im Verlaufe meiner Untersuchungen

1) Tübinger Inaugural-Dissertation 1883 und Annalen d. Chem. 225, 199.
2) Berichte d. d. chem. Ges. IX, 971.
3) Berichte d. d. chem. Ges. XIV. 891.

fand ich, dass Eisenbromid durch Eisenbromür ersetzt werden kann, und dass es noch vortheilhafter ist, an Stelle beider Eisenchlorid anzuwenden[3]).

Am besten muste sich der Einfluss des Eisenbromids bei der Bromirung des Nitrobenzols zeigen, weil dieses bis jetzt allen Bromirungsversuchen widerstanden ist. Ausser Nitrobenzol zog ich noch die drei isomeren Nitrotoluole, Nitronaphthalin und Benzol in den Kreis meiner Untersuchung.

Ehe ich die einzelnen Versuche anführe, ist es nöthig, dass ich das Verfahren beschreibe, welches ich bei allen diesen Bromirungen beobachtete.

Die organischen Körper, welche zur Verwendung kamen, waren alle sehr rein und wurden vor dem Gebrauche immer gut getrocknet. Wie einige Versuche im Verlaufe dieser Arbeit zeigen, muss die Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen werden. Um das Brom zu trocknen, schüttelt man es in einem Scheidetrichter mit concentrirter Schwefelsäure und füllt es nach eintägigem Stehen in eine graduirte Bürette mit eingeschliffenem Glasventil ein. Auf diese Art kann man die berechneten Quantitäten Brom einfach abmessen und sie ohne Verlust und Belästigung durch Dämpfe in eine Einschliessröhre oder einen Kolben zu dem organischen Köper fliessen lassen. Eisenbromid und Eisenchlorid müssen ihrer grossen Hygroscopicität wegen in kleinen verschlossenen Glasröhren abgewogen und rasch umgefüllt werden.

Die erste Aufgabe war nun, wasserfreies Eisenbromid und Eisenbromür darzustellen.

---

1) Nachdem diese meine Arbeit bereits abgeschlossen und vollständig redigirt war, erschien eine vorläufige Mittheilung des Herrn Willgerodt (Journal f. pr. Chem. N. F. 31, 539), der ebenfalls im Anschlusse an die Arbeit von Page die Bromübertragung durch Eisenverbindungen untersucht hat.

I.

Darstellung von Eisenbromür und Eisenbromid.

In der Litteratur [1]) finden sich keine näheren Angaben über die Bereitung von wasserfreiem Eisenbromid. Seit Löwig das Brom im Jahre 1829 in grösserer Menge darstellte und das Verhalten desselben gegen Eisen studirte [2]), ist wenig mehr darüber gearbeitet worden. Zur Darstellung von wasserfreiem Eisenbromid leitete ich Bromdämpfe im Ueberschuss über erhitzten Blumendrath. Bei meinen ersten Versuchen nahm ich die Reaktion in einer längeren schwer schmelzbaren Glasröhre vor, deren eine Hälfte, den Eisendraht enthaltend, in einem kleinen Glaser'schen Ofen lag und deren andere Hälfte, an einigen Stellen mehrmals ausgezogen, verschiedene Abtheilungen zur Aufnahme des leichter sublimirbaren Produktes bildete. Die Bromdämpfe wurden aus einer Retorte entwickelt, deren Hals in die oben erwähnte Glasröhre mündete und in deren Tubulus ein Tropftrichter für Brom und ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlensäure sich befand. Es ist nothwendig, dass der ganze Apparat, ehe Brom eingeführt wird, mit trockener Kohlensäure gefüllt ist, damit kein oxydhaltiges Bromeisen sich bilden kann. Ausserdem dient die Kohlensäure noch zweckmässig dazu, die schweren Bromdämpfe rascher in die Verbrennungsröhre zu führen und nach beendigter Reaktion überschüssiges Brom aus dem Apparat zu verjagen. Die Ver-

---

1) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie VI. Auflage III. 352.

2) C. Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829, S. 130 ff.

bindung des Broms mit dem erhitzten Eisendraht geht unter Erglühen vor sich; an der Stelle, wo die Röhre den Ofen verlässt, bilden sich grünlich gelbe, glimmerartige Schuppen von Eisenbromür, welche schwer sublimirbar sind und in Folge dessen sehr leicht eine Verstopfung herbeiführen. Am Ende der Röhre setzt sich nur wenig einer amorphen braunen Masse von Eisenbromid ab. In dem im Ofen befindlichen Theile zeigt sich nach dem Erkalten der Röhre eine gelblich weisse zusammengebackene Masse von krystallinischem Bruche, die aus reinem Eisenbromür besteht. Bei diesem Verfahren bildet sich also fast nur Bromür, während nur kleine Mengen von Bromid entstehen. Auch wenn man einen grossen Ueberschuss von Brom anwendet und die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen ausführt, erhält man keine besseren Resultate. Ich fand es daher zweckmässig zunächst einen Apparat zur Gewinnung grösserer Mengen von Eisenbromür zu bauen und dann aus Bromür das Bromid darzustellen.

Zu diesem Zwecke nimmt man statt der erwähnten Verbrennungsröhre eine weite Porcellanröhre, welche in einen Ofen mit Kohlenfeuerung gelegt wird, so dass sie auf beiden Seiten etwa handbreit hervorragt. Die Entwicklung und Einführung der Bromdämpfe geschieht auf die oben beschriebene Art. Zur Aufnahme des Einwirkungsproduktes schliesst sich an die Röhre ein weiter gläserner Vorstoss, der sich verjüngt und in ein längeres Glasrohr mündet, welches auf der andern Seite mit einer Vorlage für überdestillirendes Brom in Verbindung steht. Die einzelnen Theile des Apparates müssen an den Verbindungsstellen sorgfältig gedichtet und vor der Zusammensetzung gut getrocknet werden. Es ist zweckmässig, der Porzellan- und Glasröhre in der Richtung des Bromstromes etwas Fall zu geben, während der Hals der Retorte ansteigen muss, damit nicht condensirtes Brom in Berührung mit der erhitzten Röhre kommt. Man füllt nun den Apparat mit trockner Kohlensäure, bringt das Kohlenfeuer in schwache Glut und führt Brom ein. Das entstehende Eisenbromür sublimirt in den aus dem Ofen

hervorragenden Theil der Porcellanröhre und in den daran sich anschliessenden Vorstoss. Nachdem etwas mehr als die berechnete Menge Brom durchgeleitet, vertreibt man die den Apparat füllenden Bromdämpfe durch einen raschen Strom trockener Kohlensäure.

Das Eisenbromür bildet grünlich gelbe, glimmerartige Schuppen, schmilzt bei hoher Temperatur und erstarrt zu einer gelblich weissen Masse von krystallinischem Bruche. An der Luft bedeckt es sich allmählich mit einer braunen Schicht und zerfliesst nach längerer Zeit, indem es Wasser anzieht.

Da ich im offenen Gefässe das Eisenbromid nur in geringer Menge erhalten konnte, versuchte ich seine Darstellung in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Man bringt fein gepulvertes Eisenbromür in eine Einschliessröhre, fügt dazu die doppelte Menge trockenen Broms und zieht die Röhre vor dem Gebläse so aus, dass sie vor und über der Capillare noch einige als Schlauchansätze dienende Erweiterungen erhält, damit sie vor dem Zuschmelzen und später nochmals luftleer gemacht werden kann. Die Reaktion wird im Vacuum vorgenommen, damit das Eisenbromür dem oxydirenden Einfluss der Luft entzogen ist. Um bei dem Evacuiren Verlust an Brom zu verhüten, bringt man es durch eine Kältemischung vorher zum Gefrieren. Erhitzt man die Röhre 6 Stunden auf 170—200°, so finden sich in derselben nach dem Erkalten schöne glänzende, wohl ausgebildete, sechsseitige Tafeln von Eisenbromid. Je grösser der Ueberschuss des angewandten Broms ist, desto schöner werden die Krystalle. Eisenbromid scheint sich bei hoher Temperatur in Brom zu lösen und daraus zu krystallisiren. Man lässt das überschüssige Brom abtropfen, taucht die Röhre in heisses Wasser von 70° und entfernt die in ihr zurückbleibenden Bromdämpfe durch wiederholtes Evacuiren.

Das Eisenbromid bildet braune, grünschillernde, metallglänzende, blätterartig aufeinander gelagerte, sechsseitige Tafeln, welche aber nicht dem hexagonalen System angehören, sondern rhombisch zu sein scheinen. Es ist äusserst

hygroscopisch. In Wasser löst es sich unter Wärmeentwicklung mit einer der Eisenchloridlösung ähnlichen Farbe. In Aether und Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich; die ätherische Lösung hat das Aussehen von Brom.

Versucht man das Eisenbromid zu sublimiren, so zerfällt es in Brom und Eisenbromür. Wird der Versuch in einer zugeschmolzenen und evacuirten Glasröhre gemacht, so bilden sich beim Erhitzen Bromdämpfe und Eisenbromür, welche beim Abkühlen sich wieder zu Eisenbromid vereinigen. Es tritt hier eine Dissociation ein, deren einzelne Phasen durch den auffallenden Farbenwechsel sehr in die Augen springen.

II.

Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Halogeneisen.

Schon Kekulé[1]) versuchte im Jahre 1866 durch Bromirung von Nitrobenzol Nitrobrombenzole darzustellen, um dieselben mit den durch Nitriren von Brombenzol erhaltenen Derivaten zu vergleichen und dadurch über die Isomerie der Bromnitrobenzole Aufschluss zu erhalten. Indem er Nitrobenzol mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzte, erhielt er hauptsächlich Tetrabrombenzol und wenig Pentabrombenzol. Die Nitrogruppe war vollständig eliminirt worden; es trat Stickstoff aber kein Bromwasserstoff auf. Seit dieser Zeit hielt man es für aussichtslos, durch direkte Substitution das so wichtige Metabromnitrobenzol zu erhalten und schlug zu dessen Darstellung indirekte, sehr complicirte Wege ein. Durch Anwendung eines Bromüberträgers gelingt es indessen leicht, Brom in das Nitrobenzol einzuführen.

---

1) Annalen d. Chemie 137, 169.

A. Eisenbromid als Bromüberträger.

Ich machte diesen Versuch zunächst im offenen Gefässe. In ein Kölbchen, welches 50 gr trockenes Nitrobenzol und 3 gr Fe_2Br_6 enthielt und mit Rückflusskühler verbunden war, liess ich durch einen Tropftrichter langsam 65 gr Brom fliessen, welche Quantität sich aus folgender Gleichung ergab:

$$C_6H_5NO_2 + Br_2 = C_6H_4BrNO_2 + BrH.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine Einwirkung; erhitzt man dagegen auf 100—110°, so bildet sich ein schwacher Strom von Bromwasserstoff. Nach 20 Stunden unterbrach ich die Reaktion, weil die Entwicklung von Bromwasserstoff sehr nachgelassen hatte. Das flüssige Einwirkungsprodukt, welches durch Brom und Eisenbromid dunkel gefärbt ist, wird zur Entfernung des letzteren und der grösseren Menge Broms mit Wasser gewaschen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Zuerst destillirt etwas Brom und dann unverändertes Nitrobenzol ab. Schliesslich geht ein mit Wasserdämpfen viel weniger flüchtiges Oel über, das im Kühler zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. In heissem Alkohol löst diese sich leicht und krystallisirt daraus in durchsichtigen grossen Blättern, welche durch den Schmelzpunkt 56,5° und durch die Analyse sich als identisch mit m-Bromnitrobenzol erweisen.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab: 0,3875 gr Substanz lieferten 0,360 gr AgBr entsprechend 0,1532 gr Br oder 39,54% Br. Die Formel $C_6H_4BrNO_2$ verlangt 39,58% Br.

m-Bromnitrobenzol wurde bisher am einfachsten nach der Methode von Wurster und Grubemann[1]) aus p-Brom-o-Nitroanilin durch Elimination von NH_2 dargestellt; Griess[2]) erhielt es aus m-Nitroanilin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom.

Ueber die Eigenschaften des m-Bromnitrobenzols ist ausser seiner leichten Löslichkeit in Alkohol und Aether noch zu erwähnen, dass es sehr lange im geschmolzenen

1) Berichte d. d. chem. Ges. VII, 476.

2) Jahresberichte 1863, 423.

Zustande, ohne wieder fest zu werden, verharren kann; Berührung mit einem Krystalle derselben Substanz hebt diesen Zustand der Ueberschmelzung rasch auf. Ebenso kann eine stark übersättigte alkoholische Lösung längere Zeit stehen bleiben, ohne dass Krystallisation eintritt.

Bei dem beschriebenen Versuche betrug die Ausbeute an reinem Bromprodukte nur ca. 25% der theoretisch möglichen; der grösste Theil des angewandten Nitrobenzols war nicht in Reaktion getreten. Die Dauer der Einwirkung war wohl zu kurz gewesen, vielleicht hätte auch ein grösserer Zusatz von Eisenbromid die Substitution beschleunigt. Ich stellte desshalb neue Versuche in Einschliessröhren an, welche mit je 10 gr Nitrobenzol, 3 gr Eisenbromid und 4,3^{cc} Brom beschickt wurden. Nach 3 bis 4stündigem Erhitzen auf 100 bis 110^0 wurde eine Röhre abgeblasen und starke Entwicklung von Bromwasserstoff constatirt; nach weiterer 6stündiger Einwirkung bei der gleichen Temperatur hatte sich nur wenig Gas gebildet. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer homogenen dunklen Flüssigkeit. An ihrer Farbe konnte ich nicht erkennen, ob die Reaktion beendigt, da durch das Eisenbromid das organische Oel gerade wie durch Brom gefärbt wird. Ich erhitzte deshalb die Bombe noch weitere 6 Stunden auf 110 bis 120^0; beim Oeffnen entwich indessen kein Bromwasserstoff mehr. Das Einwirkungsprodukt wurde mit Wasser gut ausgewaschen und im Dampfstrom destillirt. Es ging nur wenig unverändertes Nitrobenzol über; das Hauptprodukt war reines Nitrobrombenzol, ca. 65% der theoretisch möglichen Ausbeute. Nach der Destillation blieb ein kleiner, nicht flüchtiger, schwarz gefärbter, organischer Rückstand übrig, auf welchen ich unten zurückkommen werde.

Eine in der oben angegebenen Weise gefüllte Röhre wurde ohne Unterbrechung 30 Stunden auf 120^0 erwärmt. Beim Oeffnen zeigte sich auffallender Weise auch nicht der geringste Druck und doch war, wie ich bei dem Auslaugen des Reaktionsproduktes mit Wasser sah, alles Brom so gut wie verschwunden. Behandelt man das resultirende schwarz gefärbte Oel genau wie im vorstehenden Falle, so erhält

man neben wenig Nitrobenzol, hauptsächlich Metabromnitrobenzol und einen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, schwarzen, organischen Körper, dessen Menge sich im Vergleich zu obigem Versuche vermehrt hat. Durch kochenden Alkohol kann er in Lösung gebracht werden. Bei dem Erkalten scheidet sich eine braun gefärbte, wenig krystallinisch aussehende Masse flockig ab, welcher durch Behandeln mit nicht viel Aether färbende Bestandtheile sich entziehen lassen. Löst man jetzt das Produkt in Alkohol und kocht die Lösung längere Zeit mit Thierkohle, so erhält man es in feinen, nur wenig röthlich gefärbten Nädelchen, welche nicht ganz glatt bei 111° schmelzen. Die Krystalle hatten das Aussehen von gebromten Anilinen; ich machte deshalb den Versuch, dieselben in concentrirter Salzsäure zu lösen, in welcher Tribromanilin noch löslich ist. Es ging aber von der Substanz nur wenig in Lösung; beim Erkalten und Versetzen mit Wasser schied sich ein unbedeutender flockiger Niederschlag ab. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 113—114°. Durch vorsichtige Sublimation erhielt ich feine glasglänzende Nadeln, welche bei 114,5° schmolzen und welche durch die physikalischen Eigenschaften und die Analyse als Tetrabromanilin von der Stellung (NH_2 : Br_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) charakterisirt waren.

0,1496 gr Substanz gaben 0,275 gr AgBr entsprechend 0,1169 gr Br oder 78,14% Br.

Berechnet für $C_6HBr_4NH_2$	Gefunden
Br = 78,22%	78,14%

Für vorliegendes Tetrabromanilin giebt Körner[1]) den Schmelzpunkt 115,3° an; er erhielt es durch Bromiren von Metabromanilin.

Ich habe noch untersucht, ob keine Monobrom- und Dibromaniline zu gleicher Zeit entstanden sind. Diese Anilinderivate würden mit dem auftretenden Bromwasserstoffe in Wasser lösliche Salze geben und müssten sich daher als

1) Jahresberichte 1875, 343.

solche in den verschiedenen Waschwässern finden, welche man durch die Reinigung des Reaktionsproduktes erhalten hat. Vereinigt man dieselben und versetzt sie mit Soda, so fällt das gelöste Eisensalz als Oxydhydrat aus, abgeschiedenes Bromanilin ist aber nicht wahrzunehmen. Wird die Lösung sammt Niederschlag im Dampfstrom destillirt, so geht nur klares Wasser über. Da Monobrom und Dibromanilin mit Wasserdämpfen, wenn auch nur in Spuren flüchtig sind, so folgt aus dieser Beobachtung, dass sie nicht entstanden waren.

Das Auftreten des gefundenen Tetrabromanilins steht ohne Zweifel in ursächlichem Zusammenhange mit dem bei längerer Versuchsdauer vollständigen Verschwinden des Bromwasserstoffes, indem dieser die Nitrogruppe reducirt. Da Körner dasselbe Tetrabromanilin ($NH_2 : Br_4 = 1:2:3:4:6$) nur durch Bromiren von m-Bromanilin und nicht von Parabromanilin erhielt, so ist anzunehmen, dass zunächst aus Nitrobenzol durch Substitution des Broms m-Bromnitrobenzol entsteht, und dass erst dieses durch den auftretenden Bromwasserstoff zu m-Bromanilin reducirt wird, aus welchem durch weitere Bromirung Tetrabromanilin sich bildet. Denn würde ein Theil des Nitrobenzols direkt zu Anilin reducirt und dann erst bromirt, so würde sich nach bekannten Regeln zunächst p-Bromanilin und dann weiter Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:2:4:6$) bilden, aber es würde nicht mehr gelingen, Brom in eine Metastellung zur Amidogruppe zu bringen [1]). Dies wird auch bestätigt durch die Untersuchung von Baumhauer, welcher durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Nitrobenzol bei 190° Bibromanilin ($NH_2 : Br_2 = 1:2:4$) und Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:2:4:6$) erhielt [2]).

Wir können daher die oben ausgesprochene Annahme als feststehend betrachten und die Umsetzung durch folgende Gleichungen darstellen:

1) Neville und Winther. Berichte d. d. chem. Ges. XIII, 962. Langer, Annalen d. Chem. 215, 104.

2) Annalen d. Chemie Suppl. VII, 204.

$$6C_6H_5NO_2 + 6Br_2 = 6C_6H_4BrNO_2 + 6HBr$$

$a_1)$ $C_6H_4BrNO_2 + 6HBr = C_6H_4BrNH_2 + 3Br_2 + 2H_2O$

$b_1)$ $C_6H_4BrNH_2 + 3Br_2 = C_6HBr_4NH_2 + 3HBr$

Der immer wieder von neuem entstehende Bromwasserstoff wirkt auf einen andern Theil Bromnitrobenzols reducirend und bromirend ein:

$a_2)$ $\frac{1}{2}C_6H_4BrNO_2 + 3HBr = \frac{1}{2}C_6H_4BrNH_2 + \frac{3}{2}Br_2 + H_2O$

$b_2)$ $\frac{1}{2}C_6H_4BrNH_2 + \frac{3}{2}Br_2 = \frac{1}{2}C_6HBr_4NH_2 + \frac{3}{2}HBr$

$a_3)$ $\frac{1}{4}C_6H_4BrNO_2 + \frac{3}{2}HBr = \frac{1}{4}C_6H_4BrNH_2 + \frac{3}{4}Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$

$b_3)$ $\frac{1}{4}C_6H_4BrNH_2 + \frac{3}{4}Br_2 = \frac{1}{4}C_6HBr_4NH_2 + \frac{3}{4}BrH +$ .u.s.w.

Von 6 Molekeln Bromnitrobenzol werden

$$1 + \frac{1}{2} + (\frac{1}{2})^2 + (\frac{1}{2})^3 + \ldots (\frac{1}{2})^\infty = \frac{1 - (\frac{1}{2})^\infty}{1 - \frac{1}{2}} = 2$$

2 Molekel in Tetrabromanilin übergeführt. Die Umsetzung kann daher in folgender Gleichung zusammengefasst werden:

$$6C_6H_5NO_2 + 6Br_2 = 4C_6H_4BrNO_2 + 2C_6HBr_4NH_2 + 4H_2O.$$

Die höchst mögliche Ausbeute an Nitrobrombenzol kann somit, wenn aller Bromwasserstoff verschwindet, nur 66,6% betragen.

Lässt man aber den auftretenden Bromwasserstoff von Zeit zu Zeit entweichen, so erhält man ein besseres Resultat. Seine reducirende Wirkung wird, wie spätere Versuche zeigen, ganz umgangen, wenn man die Bromsubstitution bei 60—70° bewerkstelligt.

B. Eisenbromür als Bromüberträger.

Da Einsenbromür sich im geschlossenen Rohr so leicht mit Brom in Eisenbromid umsetzt, so lag es nahe, Eisenbromür statt Eisenbromid anzuwenden.

Bei diesen Versuchen gab ich ausser der für die Bromirung des organischen Körpers erforderlichen Menge Brom noch so viel hinzu, als zur Ueberführung des zugesetzten Eisenbromürs in das Bromid nöthig war. Z. B. nahm ich zur Bromirung von 10 gr Nitrobenzol, 13 gr Brom zur Bildung des Monobromprodukts, 2 gr Eisenbromür und zur Ueberführung desselben in das Bromid ausserdem noch

0,8 gr Brom. Die Bromirung von Nitrobenzol und Nitrotoluol wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei Anwendung von Eisenbromid ausgeführt und ergab auch dasselbe Resultat. Es ist ohne Zweifel weit bequemer, das luftbestängere Bromür als Bromüberträger zu verwenden, als das hygroskopische Bromid. In allen Fällen muss Eisenbromür in fein gepulvertem Zustand zur Verwendung kommen. Hat man feste Körper zu bromiren, so mengt man diese am besten mit Eisenbromür durch Zusammenreiben in einer Schale.

Ich halte es der Uebersicht wegen für zweckmässiger, die Versuche über die Bromirung von Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid hier anzuschliessen, obgleich ich erst gegen den Schluss meiner Untersuchungen Eisenchlorid als Bromüberträger benützt habe.

C. Eisenchlorid als Bromüberträger.

Um der angeführten Bromirungsmethode eine allgemeine Anwendbarkeit zu sichern, ging mein Bestreben dahin, dem leicht zu gewinnenden aber immerhin noch wenig bekannten Eisenbromür ein in den Laboratorien häufiger angewandtes Präparat als Bromüberträger an die Seite zu stellen. Diesen Anforderungen schien Eisenchlorid am besten zu genügen.

Versuch 1. 10 gr trockenes Nitrobenzol, 2 gr Eisenchlorid und 4,3^{cc} getrocknetes Brom wurden in eine Röhre eingefüllt, wobei sich die Mischung etwas erwärmte. Nach 12stündiger Einwirkung bei 100^{0} entwich beim Abblasen der Röhre eine beträchtliche Menge Halogenwasserstoff. Der Inhalt, welcher beim Schütteln mit Wasser krystallinisch erstarrte, wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das übergehende Oel wurde von Anfang an fest und bestand wieder aus Bromnitrobenzol.

Wollte ich Eisenchlorid als Bromüberträger empfehlen, so musste ich vor allen Dingen bestimmen, ob es nicht etwa die Bildung chlorhaltiger organischer Nebenprodukte veranlassen würde. Wenn sich Chlornitrobenzol gebildet hätte, so wäre dieses, weil es leichter flüchtig als Bromnitrobenzol,

in dem ersten Theile, der mit Wasserdämpfen überging, enthalten. Ich nahm nun davon eine Probe und schloss sie nach der Methode von Carius mit Salpetersäure und dem erforderlichen Silbernitrat in eine Röhre ein. In dem auf diese Weise erhaltenen Halogensilber bestimmte ich indirekt das Verhältniss von BrAg und ClAg

Angewandt	0,1455 gr
nach dem Glühen im Cl-strom	0,1112 »
Glühverlust	0,0343 gr
Für reines Bromsilber hätte derselbe betragen müssen	0,0345 gr
Differenz	0,0002 gr

Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass durch die Anwendung von Eisenchlorid keine chlorhaltigen organischen Nebenprodukte entstehen. Die Ausbeute an Bromnitrobenzol war bei diesem Versuche eine grössere als bei Anwendung von Eisenbromür oder Eisenbromid; sie betrug ca. 80% der theoretischen. Nach der Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdämpfen blieb nur ein geringer schwarzer organischer Rückstand übrig, welcher durch seine Eigenschaften als Tetrabromanilin identificirt wurde.

Versuch 2. Um zu sehen, ob die reducirende Wirkung des Bromwasserstoffes bei niedriger Temperatur weniger zur Geltung komme, habe ich eine Röhre mit 10 gr Nitrobenzol, 13 gr Brom und 1 gr Eisenchlorid 12 Stunden auf 60° bis 70° erwärmt. Das Reaktionsprodukt, welches nach dem Waschen mit Wasser nur wenig gelb gefärbt war, ging vollständig mit Wasserdämpfen über und bestand aus reinem Bromnitrobenzol. Die Ausbeute kam der theoretischen sehr nahe, denn unter diesen Bedingungen entstand kein Bromanilin. In Bezug auf die praktische Verwendbarkeit dieser Darstellungsmethode von m-Bromnitrobenzol bemerke ich noch, dass auf eine dickwandige, 150cc fassende Röhre 25 gr Nitrobenzol und 32,5 gr Brom genommen werden können, ohne dass bei einem berechneten Druck von 37 Atmosphären eine Explosion zu befürchten ist.

Versuch 3. Es kann noch die Frage aufgeworfen wer-

den, ob bei der Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid dieses am Schluss unverändert zurückbleibt und ferner, ob der sich entwickelnde Halogenwasserstoff aus Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff besteht. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurden:

20 gr Nitrobenzol oder 162,8 Molekeln $C^6H^5NO^2$
8,6cc Brom » 162,8 » Br_2
4,6 gr Eisenchlorid » 84 » $(Fe\frac{1}{3})Cl$

in eine Röhre eingeschlossen, welche auf die Seite 12 beschriebene Weise ausgezogen, luftleer gepumpt und zugeschmolzen wurde. Nach vierstündiger Einwirkung bei 100° nahm ich die Röhre aus dem Ofen, stülpte über die Capillare gut schliessend einen dickwandigen Gummischlauch, welcher in Verbindung mit einem Absorptionsapparat [1]) für Halogenwasserstoff stand. Derselbe war aus einem Erlenmeyer'schen Glaskolben mit seitlichem Ansatzrohr und mehreren URöhren zusammengesetzt, in welchen sich Wasser als Absorptionsflüssigkeit befand. Evacuirt man den Absorptionsapparat und zerdrückt die Capillare im Schlauch mit einer Zange, so entweicht der Halogenwasserstoff aus der Röhre und wird vollständig absorbirt. Nachdem ich die Capillare wieder zugeschmolzen hatte, erwärmte ich die Röhre weitere 8 Stunden auf 100° und liess das entstandene Gas wieder in den Absorptionsapparat treten.

Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen des in zwei Reaktionsperioden gebildeten Brom- respect. Chlorwasserstoffes waren durch mitgerissenes Brom etwas gefärbt, trotzdem ich die Röhre vor dem Abblasen des Gases durch eine Kältemischung gut gekühlt hatte. Zur Entfernung des Broms wurde durch die auf 50—60° erwärmten Lösungen Luft mittelst einer gläsernen Wasserluftpumpe gesaugt. Nach einer halben Stunde war alles Brom verschwunden und die Flüssigkeit zur Analyse geeignet.

I) Periode nach 4stündiger Einwirkung.

Angewandt	$Ag'Cl + Ag''Br = 0{,}2030$ gr
nach dem Glühen im Cl-strom	$Ag'Cl + Ag''Cl = 0{,}1995$ »
Glühverlust	$Ag''Br - Ag''Cl = 0{,}0035$ gr

1) Tübinger Inaugural-Dissertation von C. Kerez, p. 14.

Ag″Br=0,0148 gr entsprechend Ag″Cl=0,0113 gr
Ag′Cl =0,1882 gr.

Daraus berechnen sich:

ClH Molekeln 94,3%
BrH Molekeln 5,7%

II) Periode nach weiterer 8stündiger Einwirkung.

Angewandt Ag′Cl + Ag″Br=0,2612 gr
nach dem Glühen im Cl-strom Ag′Cl + Ag″Cl=0,2591 »
Glühverlust Ag″Br—Ag″Cl=0,0021 gr

Ag″Br=0,0089 gr entsprechend Ag″Cl=0,0068 gr
Ag′Cl =0,2523 gr

Hieraus folgt:

ClH Molekeln 97,4 %
BrH Molekeln 2,6 %

Wirft man einen Blick auf die in Reaktion getretenen Quantitäten, so ist es auffallend, dass so wenig Bromwasserstoff auftritt. Bedenken wir aber, dass derselbe, indem er reducirend wirkt, theilweise oder ganz verschwinden kann, so finden wir die Sache erklärlich.

Ich bestimmte nun auch in dem Inhalt der Röhre das Verhältniss von Eisenchlorid zu dem entstandenen Eisenbromid. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil des flüssigen Röhreninhalts rasch in eine flache Porzellanschale gegossen und in einem Exsiccator über Natronkalk und halb gelöschten gebrannten Kalk gestellt. Wird der Exsiccator evacuirt, so ist nach einigen Tagen aus dem organischen Körper, welcher inzwischen erstarrt ist, aller absorbirt gewesene Halogenwasserstoff entwichen. Die Abwesenheit desselben stellte ich auf folgende Weise fest. Ich behandelte eine Probe des Reaktionsproduktes mit Wasser, filtrirte die Lösung von der organischen Substanz ab und versetzte sie mit einem Tropfen sehr verdünnter Amoniaklösung, worauf sofort eine Trübung von gefälltem Eisenoxydhydrat sich bildete. Freies Brom konnte in der Flüssigkeit durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nicht nachgewiesen werden. Aus dem Reaktionsprodukte wurde nun durch Wasser alles eingeschlossene Eisensalz ausgezogen und die mit verdünnter Salpetersäure sauer

gemachte Lösung kurze Zeit gekocht, um gelöste Spuren von organischer Substanz mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Die Analyse der Flüssigkeit hatte folgendes Ergebniss:

Angewandt	$Ag'Cl + Ag''Br = 0{,}2920$ gr
nach dem Glühen im Cl-strom	$Ag'Cl + Ag''Cl = 0{,}2236$ gr
Glühverlust	$Ag''Br - Ag''Cl = 0{,}0684$ gr

woraus $Ag''Br = 0{,}2887$ gr entsprechend $Ag''Cl = 0{,}2203$ gr

$Ag'Cl = 0{,}0033$ gr

Hieraus ergibt sich:

Fe_2Br_6 Molekeln 98,5%

Fe_2Cl_6 Molekeln 1,5 »

Wir finden hier die merkwürdige Thatsache, dass bei dieser Reaktion das Eisenchlorid in das Bromid übergeführt wird und sein Chlor beinahe vollständig als Chlorwasserstoff abgiebt. Auf die Art dieser Umsetzung wird am Schluss dieser Arbeit näher eingegangen; hier sollen nur die Consequenzen gezogen werden, die sich aus diesen Resultaten für die Bromirung von Nitrobenzol und anderer Verbindungen ergeben, auf welche Chlorwasserstoff weniger zerstörend als Bromwasserstoff einwirkt. Wenn man bei diesen Reaktionen soviel Eisenchlorid nimmt, als der Gleichung:

$C_6H_5NO_2 + Br_2 + \frac{1}{3}(FeCl_3) = C_6H_4BrNO_2 + ClH + \frac{1}{3}(FeBr_3)$

entspricht, d. h. auf Br_2 $\frac{1}{3}(FeCl_3)$ oder auf 3 gr Brom 1 bis 1,1 gr Eisenchlorid, so tritt hauptsächlich nur Chlorwasserstoff auf, welcher auf die Nitrogruppe des Benzols bei 120° und wohl auch noch bei höherer Temperatur keine reducirende Wirkung ausübt. Um Monobromnitrobenzol darzustellen, braucht man nicht über 60° zu gehen, bei welcher Temperatur Bromwasserstoff nicht störend wirkt. Hier ist es also unnöthig, dass man das oben angegebene Verhältniss von Brom und Eisenchlorid einhält; dagegen habe ich es mit Vortheil bei der Darstellung von Dibromnitrobenzol gethan, welche ich bei 80° bewerkstelligte.

Versuch 4. Um zu bestimmen, in welchem Grade Wasser der Wirkung von Eisenchlorid hinderlich sein kann, beschickte ich eine Einschliessröhre mit 10 gr Nitrobenzol,

2 gr Eisenchlorid, 1 gr Wasser und 12,9 gr Brom und erhitzte sie 12 Stunden auf 70°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck; beim Ausgiessen des flüssigen Inhaltes beobachtete ich, dass noch sehr viel Brom vorhanden war. Bei der Destillation des Produktes mit Wasserdämpfen ging unverändertes Nitrobenzol im Volumverhältniss 1 : 7 bis 1 : 8 mit Wasser über, während m-Bromnitrobenzol im Volumverhältniss 1 : 30 mit Wasser flüchtig ist. In dem organischen Körper liess sich kein Brom nachweisen. Wasser vermag daher die Wirkung des Eisenchlorides vollständig aufzuheben.

In dieser Thatsache könnte man einen scheinbaren Widerspruch mit den Resultaten des Versuches auf Seite 18 erblicken. In diesem Falle tritt allerdings erst in Folge der Reaktion wenig Wasser auf, welches aber nicht im Stande ist, den Einfluss des Eisenchlorids zu neutralisiren. Es kommt hier wohl der Umstand in Betracht, dass durch den gleichzeitig entstehenden Bromwasserstoff das gebildete Wasser gebunden und dadurch der Einwirkung auf das Halogeneisen entzogen wird.

Aehnliche Verhältnisse müssen es sein, welche es möglich machen, durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Eisenoxyd wasserfreies Eisenchlorid [1]) darzustellen. Der Chlorwasserstoff nimmt in letzterem Falle das bei der Reaktion entstehende Wasser mit sich fort, während er in jenem Falle es an sich bindet.

Para-Dibromnitrobenzol.

$$C_6H_3 \underset{(1)}{.Br} \underset{(3)}{.NO_2} \underset{(4)}{.Br}$$

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 14 gr Monobromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 56°, 11,2 gr Brom, 4 gr Eisenchlorid in eine Röhre eingeschlossen und 12 Stunden auf 75—80° erwärmt. Beim Oeffnen derselben entwichen bedeutende Mengen von Halogenwasserstoff. Das flüssige Produkt wurde nach dem Waschen mit Wasser halbfest.

---

1) Compt. rend. 45. 821.

Es wurde in eine Kältemischung gebracht und rasch abgesaugt, wobei sich noch etwas Oel abschied. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Blättchen vom Schmelzpunkt 85,5°, welche leicht löslich in Aether und Alkohol sind.

0,1480 gr Substanz lieferten 0,200 gr BrAg entsprechend 0,0851 gr Brom.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3Br_2NO_2$	
Br = 56,92%	Br = 57,18%

Schmelzpunkt und Analyse charakterisiren den vorliegenden Körper als p-Dibromnitrobenzol, welches von Riche, Bérard[1]) und später Kekulé[2]) durch Nitriren von p-Dibrombenzol dargestellt wurde.

Um diese Verbindung zu erhalten, kann man statt von Monobromnitrobenzol auch direkt von Nitrobenzol ausgehen; man erwärmt dann zweckmässig erst auf 60°, lässt die Röhre abblasen und beendigt die Reaktion bei 80°.

Da ich Eisenchlorid erst gegen den Schluss meiner Arbeit als Bromüberträger anwandte, so reichte mir die Zeit nicht mehr aus, die Perbromirung des Nitrobenzols durchzuführen. Einige Versuche, bei welchen ich 4 Molekeln Brom auf 1 Molekel Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenchlorid (auf 3 gr Brom 1,3 gr Eisenchlorid) einwirken liess, zeigten, dass nach 4tägigem Erhitzen bei 80° wenig unverbrauchtes Brom vorhanden war. Das Reaktionsprodukt löste sich in kochendem Alkohol und bestand aus einem Gemenge mehrerer Körper. Da man das zu erwartende symmetrische Tetrabromnitrobenzol ($NO_2 : Br_4 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6$) einfacher durch Nitriren von symmetrischem Tetrabrombenzol erhalten kann, für welches am Schlusse dieser Untersuchung eine einfache Darstellungsmethode angegeben ist, so haben obige Versuche für die praktische Gewinnung von symmetrischem Tetrabromnitrobenzol geringere Bedeutung.

---

1) Annalen der Chemie 133, 52.

2) ibid. 137, 168.

III.

Einwirkung von Brom auf die isomeren Nitrotoluole bei Gegenwart von Eisenbromür und Bromid.

Beilstein und Geitner[1]) zeigten, dass, wenn man Chlor auf Toluol bei Gegenwart von Jod einwirken lässt, selbst in der Wärme nur Chlortoluol und kein Benzylchlorid entsteht. Ebenso fand Gustavson[2]), dass bei Gegenwart von Aluminiumbromid Brom nur den Wasserstoff des Kerns der Carbüre C_nH_{2n-6} ersetzt.

In Para- und Metanitrotoluol ist von Wachendorf[3]) durch Bromiren in der Hitze für die Wasserstoffatome der Methylgruppe Brom substituirt worden. Durch Anwendung von Eisenbromid oder Eisenbromür ist es nun auch möglich, Brom in den Kern der isomeren Nitrotoluole einzuführen. Eisenchlorid übt ohne Zweifel auch hier den gleichen Einfluss wie Eisenbromür aus.

A. Bromirung von Paranitrotoluol.

o-Brom-p-Nitrotoluol.

$$C_6H_3 \underset{(1)}{.CH_3} \underset{(2)}{.Br} . \underset{(4)}{NO_2} .$$

Dieses Bromderivat wird sehr leicht erhalten, indem man einige Röhren mit 10 gr Paranitrotoluol, 2,5 gr Eisenbromid und 11,7 gr Brom beschickt. Statt Eisenbromid wird noch besser Eisenbromür genommen; es genügt schon 1 gr Bromür auf 10 gr Paranitrotoluol, welche in einer Reibschale innig zu mischen sind. Setzt man Brom zu dem Gemenge, so wird die Masse flüssig, Entwicklung von Bromwasserstoff findet indessen bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt. Wird aber 4—5 Stunden auf 70° erwärmt, so entweichen

---

1) Annalen d. Chemie 185, 266.
2) Berichte d. d. chem. Ges. X, 971.
3) Annalen d. Chem. 185, 266.

beim Oeffnen der Röhre Ströme von Bromwasserstoff. Der krystallinisch erstarrte, bromfreie Inhalt wird in einer Reibschale zerrieben, mit Wasser gut gewaschen und das resultirende nur wenig braun gefärbte Krystallmehl im Dampfstrom destillirt. Es geht von Anfang an ein wenig flüchtiges Oel über, welches im Kühler sofort zu einem weissen krystallinischem Körper vom Schmelzpunkt 74° erstarrt. Das feste Destillat erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 77,5°, welche mit Wasserdämpfen flüchtig und leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol sind.

Die Analyse bestätigte die oben angegebene Formel.

0,3185 gr Substanz gaben 0,2752 gr AgBr entsprechend 0,1171 gr Brom.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3CH_3BrNO_2$	
Br = 36,99%	36,80%

Die Ausbeute an reinem Bromparanitrotoluol betrug 94% der theoretischen. Wie durch folgende Untersuchungen bestätigt wird, ist dieses Bromderivat identisch mit dem von Neville und Winther [1]) erhaltenen o-Brom-p-Nitrotoluol. Um dieses Präparat zu gewinnen, wird man die oben beschriebene Methode vorziehen. Die citirten Forscher gingen von m-Acettoluidin aus, welches sie durch Bromiren in Orthobromacettoluid ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 5$) überführten. Durch Nitriren und Abspalten der Acetylgruppe wird daraus ein Bromnitro-m-Toluidin ($CH_3 : Br : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) erhalten, aus welchem durch Elimination der Amidogruppe das gewünschte o-Brom-p-Nitrotoluol hervorgeht.

Neville und Winther geben für ihr Derivat den Schmelzpunkt 74—75° an, während das vorliegende Brom-p-Nitrotoluol nur in rohem Zustande bei dieser Temperatur, gereinigt aber bei 77,5° schmilzt. Obschon bei dieser ziemlich nahen Uebereinstimmung die Identität beider Verbindungen sehr wahrscheinlich war, wünschte ich sie doch noch

---

1) Bericht d. d. chem. Ges. XIV, 418.

zu bestätigen und gleichzeitig zu constatiren, dass das Brom nicht in die Methylgruppe des Paranitrotoluols getreten war und oxydirte daher mein Bromderivat zur Säure.

o-Brom-p-Nitrobenzoesäure.

$C_6H_3 . \underset{(1)}{CO_2H} . \underset{(2)}{Br} . \underset{(4)}{NO_2}$

Als Oxydationsmittel wandte ich verdünnte Salpetersäure an (1 Vol. Salpetersäure vom spec. G. 1,50 auf $2\frac{1}{2}$ Vol. Wasser). Macht man die Operation in einem Kolben mit Rückflusskühler, so ist nach viertägigem Kochen von 6 gr angewandtem Paranitrobromtoluol nur $\frac{1}{2}$ gr zur Säure oxydirt. Die Oxydation wurde desshalb im geschlossenen Rohr mit derselben Salpetersäuremischung bei etwas höherer Temperatur, bei 130—140°, ausgeführt. Es ist zu empfehlen, nicht mehr als 3 gr Nitrobromtoluol auf eine ca 120^{cc} fassende Röhre zu nehmen und diese auf ein Drittel ihres Volumens mit dem Oxydationsgemische zu füllen. Unter diesen Bedingungen ist eine Explosion ausgeschlossen und die Oxydation ist in zwei Tagen vollendet. Der Verlauf der Reaktion lässt sich sehr gut verfolgen. Das noch unveränderte bei 77,5° schmelzende Nitrobromtoluol erstarrt beim Erkalten der Röhre zu einem Kuchen, während die gebildete Säure in feinen Nädelchen aus der Salpetersäurelösung krystallisirt. Die überschüssige Salpetersäure giesst man von der gebildeten Nitrobrombenzoesäure ab, welche man durch Erwärmen mit Sodalösung in das leicht lösliche Natronsalz überführt. Nach dem Erkalten wird seine Lösung von wenig nicht oxydirtem Paranitrobromtoluol abfiltrirt und kurze Zeit gekocht, bis sich die letzten gelösten Spuren von demselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt haben. Aus dem Natronsalz fällt man die organische Säure mit Salzsäure als Krystallbrei aus, welcher abgesaugt und in kochendem Wasser wieder gelöst wird. Die Säure scheidet sich daraus in schönen langen prismatischen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in breiten Nadeln, welche bei 163—164° schmel-

zen und sich durch die Analyse als eine Nitrobrombenzoesäure charakterisiren.

0,3928 gr Substanz lieferten 22,4^{cc} N bei 24° und 730 mm Barometerstand. 0,343 gr Substanz gaben 0,2595 gr AgBr entsprechend 0,11046 gr Brom.

Berechnet für $C_6H_3BrNO_2CO_2H$	Gefunden
N = 5,71 %	6,03%
Br = 32,50 %	32,24%

Diese noch unbekannte o-Brom-p-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 163—164° ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; sie sublimirt schon von 155° an und bildet dann lange feine Nadeln, an welche sich häufig kleinere fächerartig anschliessen.

Durch Kochen mit Baryumcarbonat führte ich die Säure in ihr Barytsalz über, welches leicht löslich in Wasser ist; erst bei dem Einengen der Lösung schied sich das Salz in Krusten ab. Ich untersuchte es nicht näher, sondern stellte aus ihm das Silbersalz dar, welches beim Versetzen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weisser lichtempfindlicher Niederschlag ausfiel. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wurde es in feinen weissen Nädelchen erhalten, welche kein Krystallwasser enthielten. Ich bestimmte in dem Salz das Silber durch Fällen als Chlorsilber.

0,521 gr Substanz gaben 0,211 gr AgCl entsprechend 0,1588 gr Ag.

Berechnet für $C_6H_3BrNO_2CO_2Ag$	Gefunden
Ag = 30,58%	30,50%

Um die Stellung des Broms in der vorliegenden Nitrobrombenzoesäure festzustellen, beabsichtigte ich dieselbe zu reduciren und die resultirende Amidobrombenzoesäure durch Elimination der Amidogruppe in eine der bekannten Brombenzoesäuren überzuführen.

Die Reduktion führte ich mit der berechneten Menge

Zinn und concentrirter Salzsäure in der Wärme aus. Nachdem alles Zinn gelöst, verjagte ich die überschüssige Salzsäure und dampfte beinahe bis zur Trockene ein. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn vollständig ausgefällt war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten schied sich das chlorwasserstoffsaure Salz der Amidoverbindung in ein wenig röthlich gefärbten Schuppen aus. Dieselben wurden durch Absaugen rasch von der Lauge befreit, aus welcher durch Einengen noch weitere Mengen eines ähnlichen Körpers erhalten werden konnten. In diesen beiden Krystallisationen bestimmte ich den Chlorgehalt, nachdem ich sie zur Entfernung von anhaftender Salzsäure längere Zeit über gebrannten Kalk gestellt hatte.

I. Krystallisation.

0,6838 gr Substanz gaben 0,4435 gr AgCl entsprechend 0,1097 gr Cl oder 16,04 % Cl.

0,3785 gr Substanz lieferten 0,2445 gr AgCl entsprechend 0,0605 gr Cl oder 15,99 % Cl.

II. Krystallisation.

0,2297 gr Substanz lieferten 0,1589 gr AgCl entsprechend 0,393 gr Cl oder 17,09 % Cl.

Für das salzsaure Salz der Bromamidobenzoesäure berechnet sich aber nur 14,05 % Cl. Die Reaktion konnte daher nicht in der beabsichtigten Weise verlaufen sein. Ich behandelte nun eine Probe von den salzsauren Verbindungen mit Sodalösung. Bei beiden Krystallisationen schied sich ein Oel ab, welches sich nicht in Natronlauge löste. Dasselbe kann daher keine Amidobrombenzoesäure sein, welche ein in Wasser lösliches Natronsalz bilden würde. Es lag die Vermuthung nahe, dass jenes Oel ein Bromanilin sei, welches durch die Reduktion der Bromnitrobenzoesäure unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe entstanden.

Für den Chlorgehalt des salzsauren Bromanilins berechnet sich 16,97 %, während für den zweiten Theil der erhál-

tenen salzsauren Amidoverbindung 17,09 % Chlor gefunden wurde.

Ich versetzte desshalb das Gesammtprodukt mit Sodalösung und destillirte das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen über. In der nach der Destillation zurückgebliebenen klaren Lösung musste sich das Natronsalz einer etwa noch vorhandenen Amidosäure finden. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und mit Salzsäure versetzt, worauf sich das salzsaure Salz einer Amidobenzoesäure in geringer Menge als krystallinisches wenig röthlich gefärbtes Pulver ausschied. Ich machte von der über Kalk gestellten Substanz eine Chlorbestimmung, welche 16,0 % Cl ergab; die Formel für die salzsaure Bromamidobenzoesäure verlangt aber 14,05 % Cl. Um den Körper weiter zu reinigen, war die Menge zu gering. Ich verzichtete daher auf die Bestimmung desselben und suchte die Natur des oben erwähnten mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles, welches auch als Hauptprodukt entstanden war, festzustellen.

Durch eine Kältemischung konnte ich dieses Oel nicht zum Erstarren bringen. Da dasselbe aus einem Anilin bestehen musste, schritt ich zur Darstellung der Acetylverbindung, nachdem ich es in wenig Eisessig löste, mit Essigsäureanhydrid versetzte und zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erhitzte. Durch Wasser wurde die gebildete Acetylverbindung ölig abgeschieden. Neutralisirt man indessen die überschüssige Essigsäure mit Soda, so erstarrt das Oel zu einem Kuchen, welcher gut abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Nach dieser Reinigung bildet der Körper schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 87,5°, welche leicht löslich in Alkohol und Aether sind und sich durch die Analyse als Acetbromanilin erweisen.

0,2005 gr Substanz gaben 0,1768 gr AgBr entsprechend 0,0754 gr Brom.

Berechnet für $C_6H_4BrNHC_2H_3O$	Gefunden
Br = 37,36 %	37,50 %

o-Bromacetanilid schmilzt bei 99°, p-Bromacetanilid bei 165,4°. Für vorliegendes Acetbromanilid vom Schmelzpunkt 87,5° bleibt daher nur noch die Metastellung übrig.

Zur Bestätigung dieser Ansicht habe ich reines bei 56,5° schmelzendes Metabromnitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zu m-Bromanilin reducirt und letzteres wieder in die Acetylverbindung übergeführt. Der resultirende Körper zeigte sich durch seine Eigenschaften als identisch mit dem vorliegenden Acetbromanilid vom Schmelzpunkt 87,5°.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass sowohl die Brom-p-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 163—164° als auch das entsprechende Brom-p-Nitrotoluol Brom in Metastellung zur Nitrogruppe enthalten, wodurch die oben aufgestellten Formeln ihre Bestätigung finden.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht diese o-Brom-p-Nitrobenzoesäure nicht in eine Bromamidobenzoesäure ($CO_2H : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4$), sondern unter Abspaltung der Carboxylgruppe in m-Bromanilin über. Ausser diesem interessanten Falle sind nur noch wenige analoge bekannt. So entsteht aus m-Dinitrobenzoesäure [1]) ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) m-Phenylendiamin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, ebenso bei gleicher Behandlung aus Nitrophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4$) [2]) m-Amidobenzoesäure. In jedem dieser 3 Fälle käme die sich bildende Amidogruppe in Parastellung zu der Carboxylgruppe zu stehen, zu welcher aber neueintretende Gruppen immer nur in Metastellung treten können. Durch diese sich widerstreitenden Interessen scheint der Gleichgewichtszustand der Verbindung aufgehoben und die Carboxylgruppe zum Austritt aus dem Benzolring gezwungen zu werden.

Da ich bei der Oxydation des Bromderivates von p Nitrotoluol nur Bromnitrobenzoesäure erhielt, so ist damit der Beweis geliefert, dass Brom bei Gegenwart von Eisenbromür ausschliesslich in den Kern des Toluols eintritt;

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. VII, 1225.
2) Annalen d. Chem. 208, 245.

doch muss man darauf sehen, immer nur wasser- und oxydfreies Eisenbromür anzuwenden, wie folgender Versuch zeigt.

2) Paranitrobenzylbromid.

$$C_6H_4 . \underset{(4)}{NO_2} . \underset{(1)}{CH_2}Br.$$

Ich brachte in eine Röhre 10 gr Paranitrotoluol, 12 gr Brom und 1 gr Eisenbromür, welches durch Liegen an der Luft Feuchtigkeit angezogen und sich dadurch oxydirt hatte. Nach 14stündigem Erhitzen auf 70—80° entwich in grosser Menge Bromwasserstoff. Der flüssige Röhreninhalt erstarrte erst bei dem Behandeln mit Wasser zu einer weichen krystallinischen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne glänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 100° darstellte. Auf die Haut gebracht erzeugten sie wie Benzylchlorid einen brennenden Schmerz. Durch diese Eigenschaften ist dieser Körper als p-Nitrobenzylbromid identificirt, welches Wachendorf[1]) durch Bromiren von p-Nitrotoluol im Rohr bei 130° erhielt.

Wir sehen daraus, dass Brom unter denselben Bedinggungen in die Seitenkette des Toluols tritt, wenn kein Eisenbromür oder wenn feuchtes, oxydhaltiges angewandt wird.

3) o-Dibrom-p-Nitrotoluol.

$$C_6H_2 . \underset{(1)}{CH_3} . \underset{(2)}{Br} . \underset{(4)}{NO_2} . \underset{(6)}{Br}.$$

Zur Bereitung dieser Verbindung kann man entweder auf Paranitrotoluol 2 Molekeln Brom oder auf Monobromparanitrotoluol 1 Molekel Brom einwirken lassen. Auf 8 gr Monobromnitrotoluol nahm ich 2 gr Eisenbromür und mischte dieselben in einer Reibschale. Nach 10stündiger Einwirkung des Bromes im Rohr bei 90° trat Bromwasserstoff auf. Der Inhalt war flüssig und nahm erst durch Waschen mit Wasser eine feste Consistenz an. Beim Destilliren im Dampfstrom

1) Annalen d. Chem. 185, 266.

ging ein sehr wenig flüchtiges Oel über, das erstarrte und nach wiederholtem Umkrystallisiren Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58° lieferte. Mit überhitzten Wasserdämpfen liess sich indessen eine beträchtliche Menge in kurzer Zeit bei 120—125° übertreiben. In Ermanglung eines dazu dienenden Apparates kann auch das Reaktionsprodukt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden, wobei es sich aber leicht in Oelform abscheidet. Da ein geringer Theil sich sehr schwer in Alkohol löste, so wurde die Substanz zuerst mit wenig heissem Alkohol extrahirt. Auf den Rückstand komme ich unten zurück.

Aus dem Auszug werden nach wiederholtem Umkrystallisiren Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58° erhalten, welche leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol sind.

0,2768 gr Substanz lieferten 0,354 gr AgBr entsprechend 0,1504 gr Brom.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_2Br_2NO_2CH_3$	
54,22 %	54,55 %

Vorliegendes Dibrom-p-Nitrotoluol erweist sich als identisch mit dem von Neville und Winther[1]) dargestellten o-Dibrom-p-nitrotoluol vom Schmelzpunkt 56,8—57°, welches sie auf folgendem umständlichen Weg erhielten. Das Seite 27 schon erwähnte Nitrobrom-m-Toluidin ($CH_3 : Br : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) geht durch Bromiren in ein Dibromnitro-m-toluidin ($CH_3 : Br : NO_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5 : 6$) über, aus welchem durch Elimination der Amidogruppe das gewünschte Dibromnitrotoluol ($CH_3 : Br : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) erhalten wird.

Der in Alkohol schwer lösliche Theil des Reaktionsproduktes wurde in kochendem Alkohol gelöst. Noch aus der warmen Lösung krystallisirten asbestartige, wenig röthlich gefärbte feine biegsame Nädelchen, welche nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 225—227° besassen.

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII, 972.

Von diesem Produkte erhielt ich nur 0,4 gr an reiner Substanz. Nach der Lassaigne'schen Methode liess sich darin Stickstoff nachweisen.

0,1107 gr Substanz ergaben 0,196 gr AgBr entsprechend 0,0835 gr Br oder 75,42 % Br.

Für Tetrabromnitrotoluol berechnet sich 70,63 % Brom, für Tetrabromtoluidin dagegen 75,63 % Br. Da der Schmelzpunkt auch auf das von Neville und Winther[1]) dargestellte Tetrabromtoluidin stimmt, so halte ich beide für identisch.

Der Bromwasserstoff wirkt demnach auch auf die Nitrogruppe des Toluols reducirend ein, aber in viel geringerem Masse als auf Nitrobenzol. Wenn indessen die Bromirung von p-Nitrotoluol bei möglichst niedriger Temperatur, etwa bei 70°, durchgeführt wird, kann sehr wahrscheinlich die Bildung von Bromtoluidin vollständig vermieden werden.

B. Bromirung von Metanitrotoluol.

Das angewandte Metanitrotoluol stellte ich mir selbst in sehr reinem Zustande aus m-Nitro-p-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe mittelst Salpetrigsäureäther und Alkohol dar. Es ging innerhalb eines Grades über und erstarrte schon bei niederer Zimmertemperatur in zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Zur Darstellung des Monobromderivats beschickt man einige Röhren mit 10 gr Metanitrotoluol, 2,5 gr Eisenbromür und 12,6 gr Brom. Nach zehnstündiger Einwirkung bei 70° entweicht beim Abblasen der Röhren reichlich Bromwasserstoff. Der flüssige Inhalt bildet nach der Entfernung des Bromeisens ein etwas braun gefärbtes Oel, welches mit Wasserdämpfen äusserst schwer flüchtig ist und daher nicht aus dem leichter flüchtigen m-Nitrotoluol bestehen kann. Bringt man das ölige Produkt in eine Kältemischung, so geht es in eine halbfeste Masse über. Durch rasches Absaugen kann der feste Theil von dem flüssig gebliebenen

1) Berichte d. d. chem. Ges. XIV, 478.

Theile getrennt werden. Dieses wird wieder zum Gefrieren gebracht, abgesaugt und das Verfahren so oft wiederholt, bis sich aus dem Oele in einer Kältemischung kein fester Körper mehr ausscheidet.

Das auf diese Weise gewonnene krystallinische Produkt ist in geringerer Menge vorhanden als das Oel. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in kleinen, derben Krystallen erhalten, welche bei 78° schmelzen und durch die Analyse als Monobromnitrotoluol sich erweisen. Es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, weniger in kaltem; mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig.

0,1997 gr Substanz gaben 0,1724 gr BrAg entsprechend 0,0734 gr Brom.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3BrNO_2CH_3$	
Br = 36,99 %	36,80 %

Wie aus dem folgenden Stellungsbeweise hervorgeht, ist dieses Brom-m-Nitrotoluol identisch mit dem von Neville und Winther aus (a-)m-Nitro-o-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom dargestellten (a-)o-Brom-m-Nitrotoluol vom Schmelzpunkte 76,3°. Es ist überraschend, dass in m-Nitrotoluol Brom in Parastellung zur Nitrogruppe tritt. Aus diesem Grunde würde ich es für geboten gehalten haben, für die Identität obiger Nitrobromtoluole weitere Beweise beizubringen, auch wenn ihre Schmelzpunkte sich vollständig gedeckt hätten.

Das oben erwähnte ölige Produkt, welches dunkel gefärbt war, destillirte mit überhitzten Wasserdämpfen bei 120° bis 125° als ein wenig braun gefärbtes Oel über. In einer Kältemischung konnte es indessen auch nach dieser Reinigung nicht zum Erstarren gebracht werden.

Um die Constitution dieser zwei durch Substitution aus m-Nitrotoluol erhaltenen Monobromderivate festzustellen, hielt ich es für das einfachste, dieselben zu den Säuren zu oxydiren.

(a-)o-Brom-m-Nitrobenzoesäure.

$$C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{CO_2H} . \underset{(2)}{Br} . \underset{(5)}{NO_2}$$

Diese Säure wird aus dem bei 78° schmelzenden Bromnitrotoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ($2\frac{1}{4}$ Vol. Wasser auf 1 Vol. Salpetersäure vom spec. G. 1,5) im Rohr bei 130° erhalten. Die entstandene Nitrobrombenzoesäure wird mit Sodalösung in das leicht in Wasser lösliche Natronsalz übergeführt, um geringe Mengen von unangegriffenem Nitrobromtoluol durch Filtriren entfernen zu können. Zersetzt man die Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure, so erhält man feine glänzende Nädelchen, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in lange Nadeln vom Sckmelzpunkt 179—180° übergehen.

0,3528 gr Substanz lieferten 0,249 gr AgBr entsprechend 0,10597 gr Br.

Berechnet für $C_6H_3BrNO_2CO_2H$	Gefunden
Br = 32,50 %	32,53 %

Die vorliegende Brom-m-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 179—180° ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol.

Eine Nitrobrombenzoesäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1:2:5$) von gleichem Schmelzpunkt wurde von Burchard [1]) und von Rhalis [2]) durch Nitriren von o-Brombenzoesäure dargestellt. Da aber nur fünf von den zehn möglichen Nitrobrombenzoesäuren bekannt sind, so machte ich weitere Versuche, um die vorliegende Verbindung zu charakterisiren.

Versucht man, die Carboxylgruppe der Benzoesäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr bei 230° abzuspalten, so verkohlt der organische Körper unter Entwicklung von schwefliger Säure. Durch Wasser allein wird sie sogar bei 280° noch nicht angegriffen. Ich liess

---

1) Berichte der d. chem. Ges. VIII, 560.

2) Annalen d. Chemie 198, 109.

deshalb die Absicht fallen, auf diese Weise zu einem der bekannten Nitrobrombenzole zu kommen und stellte den Aethyläther der Säure dar, um denselben mit dem von Rhalis erhaltenen Aethyläther der in Betracht kommenden (a-)m-Nitro-o-brombenzoesäure zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke bereitete ich mir das Silbersalz meiner Nitrobrombenzoesäure, indem ich eine abgewogene Quantität derselben in wässeriger Lösung mit Ammoniak gerade bis zur Neutralisation versetzte und das Ammoniaksalz mit der berechneten Menge Silbernitrat behandelte, worauf das Silbersalz als weisser, flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag ausfiel.

Das gut getrocknete Silbersalz wurde in wenig Alkohol suspendirt und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl digerirt. Aus der von dem gebildeten Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit destillirte ich auf dem Wasserbade Jodäthyl und Alkohol ab. Das zurückgebliebene Oel erstarrte beim Abkühlen zu einer festen Masse Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde dieselbe in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 66° erhalten, welche die Analyse als den Aethyläther einer Bromnitrobenzoesäure bestätigte.

0,2242 gr Substanz gaben 0,1526 gr AgBr entsprechend 0,06495 gr Br.

Berechnet für $C_6H_3NO_2BrCO_2C_2H_5$	Gefunden
Br = 29,18 %	28,97 %

Rhalis[1]) giebt für den Aethyläther der (a-)o-Brom-m-Nitrobenzoesäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1:2:5$) 65—66° als Schmelzpunkt an. Es stimmen also nicht nur die zwei fraglichen Nitrobromtoluole, sondern auch die entsprechenden Nitrobrombenzoesäuren und ihre Aethyläther im Schmelzpunkte überein, woraus hervorgeht, dass das bei der Bromirung von m-Nitrotoluol erhaltene Monobromderivat vom Schmelzpunkt 78° Brom in Parastellung zur Nitrogruppe enthält.

---

1) Annalen d. Chem. 198, 111.

p-Brom-m-Nitrobenzoesäure.

$$C_6H_3\underset{(1)}{CO_2H}\,.\,\underset{(4)}{Br}\,.\,\underset{(5)}{NO_2}$$

Durch Oxydation des flüssigen Brom-m-Nitrotoluols wurde hauptsächlich diese Bromnitrobenzoesäure erhalten. Ich beobachtete dasselbe Verfahren wie bei den beschriebenen Oxydationen.

Die entstandene Säure war zu einem Kuchen erstarrt, nur wenige Krystallnadeln fanden sich in der Salpetersäurelösung. Durch Ueberführen der organischen Säure in das Natronsalz und Zerlegen desselben durch Salzsäure erhielt ich eine gelblich gefärbte, flockige Masse, welche keinen glatten Schmelzpunkt und ein nicht krystallinisches Aussehen besass, so dass ich daraus auf ein Gemisch mehrerer Bromnitrobenzoesäuren schliessen konnte. Die aus festem Brom-m-nitrotoluol entstehende Säure vom Schmelzpunkt 179—180° war wohl auch noch darin enthalten. Da diese ein sehr leicht lösliches Barytsalz bildete und eine Probe des Säuregemisches ein schwer lösliches Barytsalz ergab, so lag es nahe, vermittelst dieser Salze eine Trennung der Säuren zu versuchen. Ich führte das gesammte Produkt durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt in die Baryumsalze über, deren heisse Lösung wegen ihrer Schwerlöslichkeit rasch von überschüssigem Carbonat abfiltrirt werden musste. Aus der noch warmen Lösung krystallisirte in feinen Nädelchen ein Barytsalz aus, welches in wässeriger Lösung mit Salzsäure zerlegt wurde und eine krystallinische organische Säure lieferte. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde sie in kleinen Blättchen erhalten, deren Reinheit die Analyse bestätigte.

0,187 gr Substanz lieferten 0,1434 gr BrAg entsprechend 0,06104 gr Br.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3BrNO_2CO_2H$	
Br = 32,50 %	32,60 %

Diese Brom-m-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 198° bis 199° krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen,

welche schiefe monokline Säulen bilden; sie ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol, schwer löslich in Wasser. Ihr Barytsalz stellt in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln dar. Durch diese Eigenschaften erweist sie sich als identisch mit der von Hübner[1]) durch Nitriren von p-Brombenzoesäure erhaltenen p-Brom-m-Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 199°.

Die Lauge der Barytsalze ergab neben einem harzigen Produkte ein leicht lösliches Salz in so geringer Menge, dass es nicht weiter verarbeitet werden konnte.

Durch Bromiren von m-Nitrotoluol bilden sich demnach folgende zwei Monobromderivate: (a)-o-Brom-m-Nitrotoluol vom Schmelzpunkt 78° ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$) und p-Brom-m-Nitrotoluol, welches ich flüssig erhielt, weil es ersteres noch eingeschlossen enthielt.

p-Brom-m-Nitrotoluol entsteht auch durch Nitriren von p-Bromtoluol. Neville und Winther[2]) geben den Schmelzpunkt 31—32° an. Beilstein und Kuhlberg[3]) stellten denselben Körper aus nitrirtem p-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom dar und beobachteten für ihr Präparat den Schmelzpunkt 33—34°.

C. Bromirung von Orthonitrotoluol.

Das mir zur Verfügung gestellte Orthonitrotoluol destillirte bei Tübinger Barometerstand von 217—221° über. Im geschlossenen Rohr erwärmte ich 3,3 gr o-Nitrotoluol 1,1 gr Eisenbromid und 4 gr Brom 10 Stunden auf 80°, worauf beim Oeffnen der Röhre Bromwasserstoff entwich. Das durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte und über gebranntem Kalk getrocknete ölige Produkt erstarrte theilweise in einer Kältemischung von — 20°, wurde indessen bei der geringsten Temperaturerhöhung wieder flüssig. Eine qualitative Bestimmung ergab, dass das Oel ein Bromprodukt war.

1) Annalen d. Chem. 143, 248.
2) Berichte d. d. chem. Ges. XIII, 972.
3) Annalen d. Chem. 158, 344.

Ich musste mich mit diesem Versuche begnügen, da mir zu weiteren Untersuchungen das Ausgangsmaterial fehlte.

IV.

Einwirkung von Brom auf (α)Nitronaphtalin.

Die Einwirkung von Brom auf (α)Nitronaphtalin hat zuerst Guareschi[1]) näher untersucht; er erhielt ein bei 122,5° schmelzendes Bromnitronaphtalin, in welchem Brom und Nitrogruppe auf die beiden das Naphtalin bildenden Benzolreste vertheilt sind. Nach meinen Untersuchungen war es nicht unwahrscheinlich, dass wenn die Bromirung bei Gegenwart von Eisenbromid ausgeführt würde, eine andere isomere Bromnitroverbindung entstände, vielleicht in der Weise, dass ähnlich wie bei den Nitrotoluolen das Brom in den die Nitrogruppe enthaltenden Kohlenwasserstoffrest treten würde.

Ich liess in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben zu 20 gr Nitronaphtalin, welchem einige Gramm Eisenbromid zugesetzt waren, die zur Bildung des Monobromderivates nöthige Menge Brom durch einen Tropftrichter langsam fliessen. Die Masse wurde flüssig und unter Wärmeentwicklung bildete sich Bromwasserstoff in grosser Menge. Durch Kühlen mit Wasser trug ich Sorge, dass die Einwirkung nicht zu heftig wurde. Nach beendeter Reaktion erstarrte die Masse zu einem festen Kuchen. Das mit Wasser ausgelaugte Reaktionsprodukt wurde nun längere Zeit der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, um unangegriffenes Nitronaphtalin zu entfernen. Durch diese Reinigung nahm das zurückbleibende Produkt ein strahlig krystallinisches Aussehen an; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in schönen gelben Nadeln erhalten, die bei 122,5° schmolzen.

0,302 gr Substanz lieferten 0,2238 gr AgBr entsprechend 0,0952 gr Br.

---

1) Annalen d. Chem. 222, 284.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_6BrNO_2$	
Br = 31,74 %	31,54 %

Dieses Bromderivat ist dasselbe Monobromnitronaphtalin, welches Guraeschi durch Einwirkung von Brom auf Nitronaphtalin ohne Anwendung eines Bromüberträgers erhielt. Ich machte nun selbst auch einen Parallelversuch. Auf Nitronaphtalin liess ich Brom unter denselben Bedingungen wie in dem beschriebenen Versuche einwirken. Die Reaktion verlief genau in der oben angegebenen Weise, auch das Endprodukt war dasselbe. Hier übt also ein Bromüberträger keinen Einfluss aus, und ich unterliess es desshalb, weitere Versuche mit Nitronaphthalin anzustellen.

V.

Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid.

Die Bromderivate des Benzols sind durch direkte Substitution dargestellt worden; doch muss entweder die Einwirkungsdauer eine sehr grosse sein, wie bei Dibrombenzol, oder muss die Reaktion wie bei Tri- und Tetrabrombenzol im Rohr bei hoher Temperatur ausgeführt werden. Ich hielt es desshalb für angezeigt, die Bromirung des Benzols mittelst eines Bromüberträgers zu versuchen.

30 gr Benzol und 5 gr Eisenchlorid bringt man in einen Kolben mit Rückflusskühler, an welchen sich ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuchtigkeit anschliesst. Durch einen Tropftrichter lässt man langsam Brom zufliessen. Die Reaktion unter Entwicklung von Bromwasserstoff ist so heftig, dass gekühlt werden muss. Hat man 2—3 Molekeln Brom zugesetzt, so fängt die Masse zu erstarren an. Ich liess im Ganzen $3\frac{1}{2}$ Molekeln Brom einwirken, weil ich ein Tri- und Tetrabromderivat zugleich bekommen wollte.

Das feste Reaktionsprodukt wird in einer Reibschale zerrieben und mit Wasser zur Entfernung des zugesetzten

Eisenchlorids gewaschen. Man erhält nach dieser Behandlung einen weissen Körper, welchem in einem Extractionsapparate mit Alkohol die leichter löslichen Bestandtheile entzogen werden. Der Rückstand wird durch Benzol vollständig in Lösung gebracht, aus welcher beim Erkalten schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 175° krystallisiren, welche schwer löslich in Alkohol und Aether, dagegen leicht löslich in Benzol sind.

0,3129 gr Substanz lieferten 0,5976 gr AgBr entsprechend 0,2543 gr Brom.

Berechnet für $C_6H_2Br_4$	Gefunden
Br = 81,21%	81,28%

Es liegt ein Tetrabrombenzol vor und zwar nach den neuesten Untersuchungen von R. Meyer [1]) das symmetrische Tetrabrombenzol (Br_4 = 1:2:4:5), welches Riche und Bérard [2]) beim Erhitzen von p-Dibrombenzol mit Brom im Rohr auf 150° erhielten.

Die alkoholischen Auszüge des Reaktionsproduktes ergaben beim Erkalten und Einengen Krystallisationen, welche durch ihre Eigenschaften leicht als ein Gemenge verschiedener Verbindungen erkannt werden konnten und die durch Umkrystallisiren nur schwer zu trennen waren. Ich verjagte desshalb allen Alkohol auf dem Wasserbade und unterwarf das zurückbleibende Oel der fraktionirten Destillation. Ein Theil gieng bei 220—225° über und erstarrte sofort krystallinisch, dann stieg der Siedpunkt rasch auf 265°; von 265—270° destillirte ein Oel ab, welches erst in Eis fest wurde; übrig blieb nur wenig von einem schwarzen Rückstand.

Die Fraktion 220—225° lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, durchsichtige Krystallblätter vom Schmelzpunkt 89°. In der Lauge erhielt ich Nadeln, welche nicht glatt bei 42° schmolzen und identisch mit dem durch Umkrystallisiren der Fraktion 265—270° er-

1) Bericht d. d. chem. Ges. XV, 46.
2) Annalen d. Chem. 133, 52.

haltenen Körper sind. Derselbe krystallisirte in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 44°.

Durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und Krystallform charakterisiren sich die bei 89° schmelzenden Krystallblätter als p-Dibrombenzol, die Nadeln vom Schmelzpunkt 44° dagegen als unsymmetrisches Tribrombenzol (Br_3 = 1 : 2 : 4).

p-Dibrombenzol wurde durch 48stündiges Kochen von Benzol und Brom von Riche, Bérard [1]) erhalten. Das unsymmetrische Tribrombenzol stellte Wroblevsky [2]) aus allen 3 Dibrombenzolen durch Erhitzen mit Brom im Rohre dar.

Es ist auffallend, dass ich neben Tri- und Tetrabrombenzol auch noch Dibrombenzol erhielt. Wie ich aber oben erwähnt habe, wird das Einwirkungsprodukt nach Zusatz von 2—3 Molekeln Brom fest, jedenfalls weil sich das hochschmelzende Dibrombenzol gebildet hat. Da ich unterliess die feste Masse wieder zu verflüssigen, so ist es erklärlich, dass bei weiterer Einwirkung von Brom auch noch unangegriffenes Dibrombenzol übrig blieb.

Darstellung von Perbrombenzol.

Die energische Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid liess mich hoffen, auf diese Weise Perbrombenzol zu erhalten. In dieser Absicht liess ich zu 300 gr Brom, welchem einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt waren, langsam Benzol unter starker Kühlung tröpfeln. Nachdem ich $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Benzol zugegeben hatte, war nur noch wenig Ueberschuss an Brom vorhanden. Da ich beabsichtigte, nur Perbrombenzol zu gewinnen, unterliess ich es, alles Benzol zuzusetzen, besonders weil auch der in grosser Menge entstehende Bromwasserstoff Bromdämpfe trotz des Rückflusskühlers mit sich riss. Nach eintägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und überschüssiges Brom auf dem Wasser-

---

1) Annalen 133, 51.

2) Bericht d. d. chem. Ges. VII, 1060.

bad verjagt. Das getrocknete Rohprodukt betrug 110 gr, während aus den angewandten 17 gr Benzol 119 gr Perbrombenzol sich bilden sollten. Durch Extrahiren mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Toluol wurde das Perbrombenzol in langen weissen Nadeln erhalten, deren Reinheit die Analyse bestätigte.

0,1674 gr Substanz lieferten 0,3410 gr AgBr entsprechend 0,1453 gr Br.

Berechnet für C_6Br_6	Gefunden
86,95%	89,77%

Gustavson[1]) erhielt Perbrombenzol durch Bromiren von Benzol bei Gegenwart von Aluminiumbromid. Gessner[2]) stellte es durch Bromiren von Benzol mit Bromjod im Rohr bei 350—400° dar.

Ich hielt es für wichtig, zu untersuchen, ob bei dieser Reaktion, welche im Unterschied zu den Versuchen mit Nitrobenzol im offenen Gefäss ausgeführt wurde, auch wieder Chlorwasserstoff auftritt. Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an:

Auf 15 gr Benzol und 17 gr Eisenchlorid liess ich ca 115 gr Brom einwirken; der entstehende Halogenwasserstoff entwich durch einen Rückflusskühler, an welchen sich zur Abhaltung von Feuchtigkeit ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr und ein Absorptionsapparat für Halogenwasserstoff anschloss. Die durch mitgerissenes Brom gefärbte Absorptionsflüssigkeit wurde durch Einblasen eines Luftstroms wieder wasserklar erhalten. In einem Theil derselben bestimmte ich indirekt das Verhältniss von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Angewandt	$Ag'Br + Ag''Cl = 0{,}6115$ gr
nach dem Glühen im Cl-strom	$Ag'Cl + Ag''Cl = 0{,}5250$ gr
Glühverlust	$Ag'Br - Ag'Cl = 0{,}0865$ gr
	$Ag'Cl = 0{,}2790$ gr
	$AG''Cl = 0{,}2460$ gr

1) Berichte d. d. chem. Ges. IX, 971.
2) ibid. IX, 1507.

BrH Molekeln 53,2%
ClH Molekeln 46,8%

Es entsteht demnach auch bei der Einwirkung von Brom auf Benzol und Eisenchlorid Chlorwasserstoff in grosser Menge.

Schlussbemerkung.

Auf Grund der mitgetheilten Versuche können Eisenbromid, Eisenbromür und Eisenchlorid als die besten Bromüberträger empfohlen werden. Auch in den Fällen, in welchen ich mich nur des Eisenbromürs wie bei den Nitrotoluolen bediente, kann zweifellos auch Eisenchlorid angewandt werden. Besonders werthvoll ist der Umstand, dass genannte Bromüberträger sich ohne jede Schwierigkeit aus den gebildeten organischen Bromprodukten entfernen lassen.

Die Art der Einwirkung dieser Brom- resp. Chlorüberträger scheint eine erschöpfende Erklärung bisher noch nicht gefunden zu haben.

P a g e vermuthet, dass zwischen dem Chlorüberträger und der zu chlorirenden Substanz eine Molekularaddition stattfindet, und dass diese Verbindung in zweiter Linie durch Chlor zersetzt wird unter Bildung von Chlorwasserstoff und einem gechlorten Produkte. Damit in Uebereinstimmung sind auch die Beobachtungen von G u s t a v s o n [1]), welcher die Existenz einer Verbindung von Benzol mit Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid nachgewiesen hat, auf welche beiden Körper Brom heftig einwirkt unter Bildung von Perbrombenzol.

Zur weiteren Aufklärung dieser Vorgänge können meine Versuche, wie in folgendem entwickelt wird, einen, wie ich glaube, nicht ganz unwichtigen Beitrag liefern.

Lässt man Brom auf Nitrobenzol und Eisenchlorid einwirken, so bildet sich Nitrobrombenzol, Eisenbromid, Bromwasserstoff und Clorwasserstoff. In gleicher Weise verläuft die Reaktion mit Benzol. Da sich das Eisenchlorid beinahe

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. XI, 2151.

vollständig in Eisenbromid umsetzt, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass der Chlorwasserstoff erst sekundär durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Eisenchlorid entsteht. Mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Bromwasserstoffgas ist zwar im Stande, wovon ich mich zur Sicherheit durch einen besonderen Versuch überzeugte, aus Eisenchlorid, welches in Benzol theils gelöst, theils suspendirt ist, in nicht unbedeutender Menge Chlorwasserstoff frei zu machen.

Ehe ich aus den angeführten Beobachtungen einen Schluss ziehe, möchte ich noch einen Versuch von P a g e [1]) erwähnen, welcher für diese Frage sehr von Interesse sein dürfte. Derselbe schloss in eine Röhre 10^{cc} Benzol, 1,82 gr Eisenchlorid ein und erhitzte auf 100^{0}. Beim Oeffnen der Röhre entwich nur wenig Chlorwasserstoff und in dem Reaktionsprodukte war kein Eisenoxydulsalz nachzuweisen.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass Eisenchlorid für sich allein durch Abgabe von Chlor auf Benzol nicht chlorirend wirken kann. Ist nun aber zugleich Brom vorhanden, so kann sich ein Chloratom vom Eisen loslösen und sich mit einem Wasserstoffatom des Benzols zu Chlorwasserstoff vereinigen, weil gleichzeitig, indem sich die Brommolekeln spalten, die Atome desselben die freiwerdenden Affinitäten des Eisens und Benzols sättigen können. Fasst man die Reaktion in dieser Weise auf, so sieht man leicht ein, dass sich alles Eisenchlorid in Eisenbromid umsetzen kann. Als ganz sicher bewiesen möchte ich zwar diese Auffassung nicht hinstellen, solange nicht mit völliger Sicherheit festgestellt ist, dass die Bildung von Chlorwasserstoff nicht secundär stattfindet; aber eine grosse Wahrscheinlichkeit glaube ich ihr beilegen zu dürfen.

Die Chlorirung bei Gegenwart von Eisenchlorid vollzieht sich demnach sehr wahrscheinlich in folgender Weise. Das Chlor des Eisenchlorids bemächtigt sich des Wasserstoffes von Benzol und gleichzeitig spalten sich die freien Chlormolekeln in Atome, welche sich successive einerseits

---

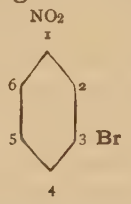
1) Inaugural-Dissertation Tübingen 1883 und Annalen d. Chem. 225, 199.

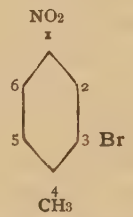
an den Benzolrest und andererseits an das Eisen lagern. Die in Verbindung mit Eisen getretenen Chloratome vermögen nun wieder Chlorwasserstoff zu bilden und den gleichen Process wieder hervorzurufen. Die Chlorirung kann also, was auch der Versuch bestätigt, durch eine viel kleinere Menge Eisenchlorid bewirkt werden, als der sich bildenden Chlorwasserstoffmenge entsprechen würde.

Meine Versuche liefern ferner einige Beiträge zur Ergänzung der Lehre von der Verkettung der Atome.

Die Stellung, welche Brom in Nitrobenzol gegen die Nitrogruppe bei direkter Substitution einnehmen würde, wurde bisher nur nach Analogie aus dem Verhalten von Chlor gegen die Nitrogruppe geschlossen. Durch meine Versuche findet diese Annahme ihre Bestätigung.

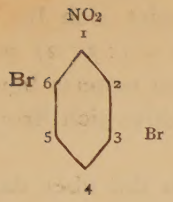
Wird Nitrobenzol bromirt, so entsteht m-Bromnitrobenzol. Wenn also kein hindernder Einfluss vorhanden ist, tritt Brom in Metastellung zur Nitrogruppe.

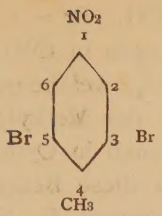




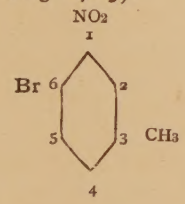
Dies wird auch bestätigt durch die Darstellung von o-Brom-p-Nitrotoluol ($NO_2 : Br : CH_3 = 1 : 3 : 4$) aus p-Nitrotoluol. Brom stellt sich in Meta- zu NO_2 und in Orthostellung zu CH_3, was dem Bestreben von Methyl, die Bildung von Para- und Orthoderivaten hervorzurufen, nicht widerspricht.

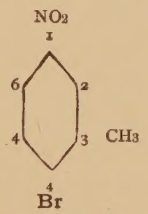
Anders verläuft die Substitution, wenn man in m-Bromnitrobenzol noch ein weiteres Brom einführt. Das vorhandene Bromatom sucht das neu eintretende vorzüglich nach der Para- weniger nach einer Orthostellung zu bringen; die Nitrogruppe dagegen in Metastellung. Der Einfluss ersterer Gruppe überwiegt, und es bildet sich p-Dibromnitrobenzol ($NO_2 : Br_2 = 1 : 3 : 6$). In diesem Fall tritt Brom in eine Orthoposition zu NO_2.





Besonders interessant wird die Sache bei der weiteren Bromirung von o-Brom-p-Nitrotoluol. Br und NO_2 haben die gleiche gegenseitige Stellung, wie im vorangehenden Falle und suchen ihren orientirenden Einfluss in der angegebenen Weise geltend zu machen. Nun ist aber hier noch eine Methylgruppe in (4) vorhanden, welche den Substituenden, da Para durch NO_2 schon besetzt nach (5) zu ziehen sucht. Sie stimmt darin mit der Nitrogruppe überein, welcher die Position (5), weil Meta zu (1), ebenfalls passt und ihre vereinigte Kraft siegt diesmal über das Bestreben des ersten Bromatoms (3), das neu eintretende wieder nach (6) zu dirigiren. Es entsteht Dibromnitrotoluol (NO_2 : Br : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4 : 5).





Bei der Bromirung von Nitrotoluol bilden sich zwei Monobromnitrotoluole (NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 6) und NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4). Der orientirende Einfluss des Methyles ist hier vollständig Ausschlag gebend. In einem Fall tritt zu ihm Brom in Para- im andern in Orthostellung, trotzdem daraus für Br (4) und NO_2 (1) eine Parastellung resultirt. Auch sieht man, dass in beiden Fällen das Bestreben zur Bildung einer unsymmetrischen Combination vorhanden, weil anders nicht einzusehen ist, warum statt des Derivates (NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4) nicht die Combination (NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 2) sich bildet, welche dem dirigirenden Einfluss der

Nitrogruppe viel besser als erstere entsprechen würde. Denn in ($NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4$) befindet sich Br in Para- zu NO_2, dagegen in ($NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 2$) in Orthostellung zu NO_2, welche gewöhnlich vor ersterer bevorzugt wird. Gegenüber der Methylgruppe befindet sich Brom in beiden Combinationen in Orthostellung.

Durch diese Beispiele werden die über das Verhalten von Brom gegen die Nitrogruppe bekannten Gesetzmässigkeiten bestätigt. Brom tritt vorzüglich in Metastellung, viel weniger in Ortho zur Nitrogruppe. Wenn aber noch andere Gruppen, wie CH_3, Br, vorhanden sind, so ist deren Einfluss meist überwiegend, so dass Brom sogar eine Paraposition gegen die Nitrogruppe einnehmen kann.